

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-080077

(43)Date of publication of application : 18.03.2003

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
B01D 53/86
B01J 23/63
B01J 37/00
B01J 37/02
F01N 3/10
// H01M 4/88
H01M 4/92
H01M 8/06

(21)Application number : 2002-117587

(71)Applicant : DENSO CORP

NIIHARA KOICHI

NAKAYAMA TADACHIKA

(22)Date of filing : 19.04.2002

(72)Inventor : NIIHARA KOICHI

NAKAYAMA TADACHIKA

ITO MIHO

HASEGAWA JUN

(30)Priority

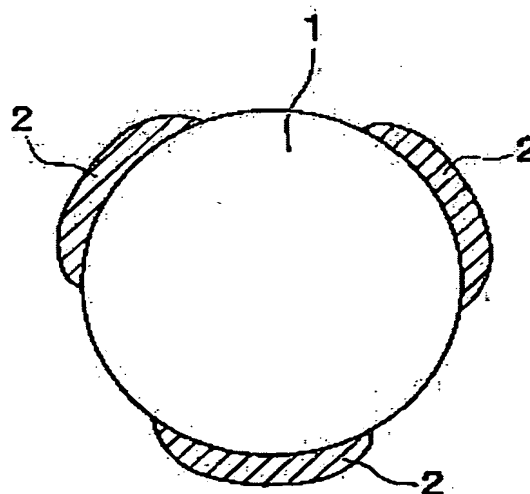
Priority number : 2001199129 Priority date : 29.06.2001 Priority country : JP

(54) CATALYST PARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide catalyst particles with high activity which can show the activity for a plurality of kinds of substances.

SOLUTION: The catalyst particle consists of a base particle 1 having a nano-meter order primary particle size and made of one kind of a single fine particle or a solid solution fine particle of two or more kinds, and a surface coating layer 2 consisting of one or more kinds of noble metals or noble metal oxides and covering at least a part of the surface of the base particle 1 with the thickness of 1 to 30 atomic layers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst particle characterized by becoming the radical particle (1) which is a kind of simple substance particle or two or more sorts of solid-solution particles with the diameter of a primary particle of nano meter order, and the metals more than a kind which covers a part of front face [at least] of this radical particle or those derivatives more.

[Claim 2] Said radical particle (1) is a catalyst particle according to claim 1 characterized by consisting of what was chosen from a metallic oxide, metallic carbide, and a carbon material.

[Claim 3] Said metallic oxide is a catalyst particle according to claim 2 characterized by consisting of a kind of simple substance chosen from the oxides and those derivatives of Ce, Zr, aluminum, Ti, Si, Mg, W, and Sr, or two or more sorts of solid solutions.

[Claim 4] Said metallic carbide is a catalyst particle according to claim 2 or 3 characterized by consisting of SiC or its derivative.

[Claim 5] Said carbon material is claim 2 characterized by being graphite thru/or the catalyst particle of any one publication of four.

[Claim 6] Claim 1 characterized by being the ultrafine particle in which the metals or those derivatives more than a kind which covers a part of front face [at least] of said radical particle (1) have the particle size of less than 50nm thru/or the catalyst particle of any one publication of five.

[Claim 7] Claim 1 characterized by being the enveloping layer (2) which the metals or those derivatives more than a kind which covers a part of front face [at least] of said radical particle (1) become from 1 - 30 atomic layer thru/or the catalyst particle of any one publication of five.

[Claim 8] The metals or those derivatives more than a kind which covers a part of front face [at least] of said radical particle (1) are claim 1 characterized by purity being 99% or more of thing thru/or the catalyst particle of any one publication of seven.

[Claim 9] Claim 1 to which said a part of [a part of / not the whole front face but] radical particle (1) is characterized by being covered with the metals or those derivatives more than said kind thru/or the catalyst particle of any one publication of eight.

[Claim 10] Claim 1 characterized by the metals more than said kind or those derivatives being a simple substance more than a kind chosen from Pt, Rh, Pd, Au, Ag, Ru, and those oxides, or two or more sorts of solid solutions thru/or the catalyst particle of any one publication of nine.

[Claim 11] Claim 1 characterized by the sintering inhibitor (3) which the melting point becomes from a metal or a metallic oxide 1500 degrees C or more existing in the front face of said radical particle (1) thru/or the catalyst particle of any one publication of ten.

[Claim 12] Said sintering inhibitor (3) is a catalyst particle according to claim 11 characterized by being the layer which consists of 1 - 30 atomic layer.

[Claim 13] Said sintering inhibitor (3) is a catalyst particle according to claim 11 characterized by being an ultrafine particle with the particle size of less than 50nm.

[Claim 14] Said sintering inhibitor (3) is claim 11 characterized by consisting of a kind of simple substance chosen from the oxides and those derivatives of aluminum, Mg, calcium, Ce, Sr, Zn, W, and Mo, or two or more sorts of solid solutions thru/or the catalyst particle of any one publication of 13.

[Claim 15] Said sintering inhibitor (3) is claim 11 characterized by 1 - 20 % of the weight existing thru/or the catalyst particle of any one publication of 14 to the metals or those derivatives more than

a kind which covers a part of front face [at least] of said radical particle (1).

[Claim 16] The manufacture approach of the catalyst particle characterized by forming said radical particle (1) which is the approach of manufacturing claim 1 thru/or the catalyst particle of any one publication of 15, and by which surface [at least / a part of] was covered with the metals or those derivatives more than said kind by evaporating two or more sorts of source materials in coincidence within a vacuum tub (10).

[Claim 17] The manufacture approach of the catalyst particle according to claim 16 characterized by arranging the evaporation source (18b) of the source material which serves as metals more than said kind, or those derivatives from the evaporation source (18a) of the source material used as said radical particle (1) in the upper part within said vacuum tub (10).

[Claim 18] The manufacture approach of a catalyst particle according to claim 16 or 17 that the method which evaporates said source material is characterized by being a resistance heating method.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst particle of nano meter order especially about the catalyst particle used for the object for automobile exhaust air purification, the object for fuel cells, and environmental purification.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, noble metals, such as Pt, Pd, and Rh, are used as a catalyst for purifying injurious ingredients, such as HC, CO, NO_x, etc. which are contained in the exhaust gas of an automobile etc. In order to raise a touch area with exhaust gas, as a particle, these noble metals for catalysts are supported by the front face of support, such as an alumina, and are purifying the injurious ingredient.

[0003] In recent years, a thing to which the regulations of exhaust gas, such as an automobile, are becoming still severer steadily and for which it is more efficient for the catalyst for emission gas purification, and purification of an injurious ingredient is carried out to it is desired. similarly, also in the catalyst for fuel cells (for example, catalysts, such as a reaction of hydrogen and oxygen, and methanol reforming), and the catalyst for environmental purification, the purification engine performance and a function are improved further -- it is necessary to make -- more -- high -- development of an activity catalyst is expected.

[0004] It is possible to atomize a noble-metals particle and to enlarge a touch area with an injurious ingredient etc. as one of the cures against the improvement in effectiveness of a precious metal catalyst. However, by the conventional support approach, only the noble-metals particle of submicron order (about hundreds of nm) can be obtained, but improvement in the specific surface area of the further catalyst is barred, and since it is such, an appearance of the noble-metals particle catalyst of nano meter order (nano order, about 100nm or less) is desired.

[0005] Then, in the above backgrounds, development of the noble-metals particle of nano order with a large touch area is progressing aiming at the further high activation. For example, the metal particle of nano order is made to support on gammaaluminum 2O₃ in the ** table No. 510042 [2000 to] official report etc. using the sputtering method. Moreover, the particle 20nm or less is made to support on the support of aluminum2O₃ grade in JP,2000-15098,A using the electron ray coincidence irradiating method.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, since [above-mentioned] each **, in the official report, although support can be made to support the noble-metals particle of nano order, it has not been limited especially about the configurations (a configuration, singularity, etc.) of those noble-metals particle front faces.

[0007] Furthermore, generally, in the catalyst for purification, only to the harmful matter of a specific class, characteristic decomposition activity is not shown and universal activity is not necessarily shown to two or more kinds of harmful matter. For this reason, although how to use it combining the catalyst of the varieties according to the class of harmful matter can be considered when the exhaust gas containing the harmful matter of varieties etc. needs to be processed effectively, in the official report, reference is not made about the contents about these combination, and effectiveness conventionally [above-mentioned].

[0008] Then, this invention aims at offering the manufacture approach that it is high activity more and the possible catalyst particle and such a catalyst particle of activity being shown to two or more kinds of matter can be manufactured, in view of the above-mentioned problem.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the catalyst particle characterized by becoming the metals more than a kind which covers with invention according to claim 1 to 10 a part of front face [at least] of the radical particle (1) which is a kind of simple substance particle or two or more sorts of solid-solution particles with the diameter of a primary particle of nano meter order, and this radical particle, or those derivatives more is offered.

[0010] Here, the diameter of a primary particle is a path of one particle, a kind of simple substance particle is a particle which consists of a kind of element or compound, and two or more sorts of solid-solution particles are particles from which two or more sorts of elements or compounds serve as the solid solution. Moreover, in this invention, the solid solution includes the condition which Matter A and B mixed, and the condition of Matter A and B reacting and differing from early structure.

[0011] The catalyst particle of this invention makes the radical particle of nano meter order support, and a part of front face [at least] of this radical particle is covered with the metals or those derivatives more than a kind.

[0012] therefore -- while being made to the size of nano meter order (100nm or less extent) as the one whole catalyst particle -- the precious metal catalyst particle of the conventional mere nano meter order -- specific surface area -- large -- high -- it is made to an activity thing.

[0013] And by this invention, it can be made that in which a radical particle also has catalytic activity, and since it can choose so that it may become what shows catalytic activity to matter which is mutually different in the metals or those derivatives more than a radical particle and a kind, activity can be shown to two or more kinds of matter by one sort of catalyst particles. Therefore, according to this invention, it is high activity more and the possible catalyst particle of activity being shown to two or more kinds of matter can be offered.

[0014] Moreover, it is made to what consists of what was chosen from a metallic oxide, metallic carbide, and a carbon material as a radical particle (1). As a metallic oxide, a kind of simple substance chosen from the oxides and those derivatives of Ce, Zr, aluminum, Ti, Si, Mg, W, and Sr or two or more sorts of solid solutions are employable concretely, as metallic carbide, SiC or its derivative can be adopted and graphite can be adopted as a carbon material. In addition, M is the above-mentioned metal and can change various x and y into a wind called $MxOy$ in the notation as a metallic oxide. [0015] Here, although the metals or those derivatives more than a kind which covers a part of radical particle [at least] (1) can be covered with the form of a particle, or the form of a layer, in the case of a particle, it is desirable [derivatives] that it is an ultrafine particle with the particle size of less than 50nm. It is because it becomes difficult for it to be too large in it being 50nm or more in particle size, and to cover the radical particle front face of nano meter size.

[0016] On the other hand, in the case of a layer, it is desirable that it is the enveloping layer (2) which consists of one to 30 atomic layer. Since reservation of the size of nano meter order is becoming it difficult that a surface coating layer is thicker than 30 atomic layers as the one whole catalyst particle, or the surface coating layer itself particle-izes and specific surface area becomes small, it is not desirable.

[0017] Moreover, as for the metals or those derivatives more than a kind which covers a part of radical particle [at least] (1), it is desirable that purity is 99% or more of thing.

[0018] Furthermore, it is desirable that a part of [a part of / not the whole front face but] radical particle (1) is covered with the metals or those derivatives more than a kind. By doing in this way, when it is that in which a radical particle has catalytic activity, the property of a radical particle can be effectively harnessed through the front face of the radical particle exposed without being covered with the metals or those derivatives more than a kind.

[0019] Moreover, as the metals or those derivatives more than a kind, the simple substance more than a kind chosen from Pt, Rh, Pd, Au, Ag, Ru, and those noble-metals oxides or two or more sorts of solid solutions are employable.

[0020] By the way, if a catalyst particle is used under elevated temperatures of near 1000 degree C,

such as a catalyst for emission gas purification, a labile specific surface area may fall by a particle migration [**** / that a lifting and particles combine sintering (sintering) with heat / a surface coating layer] and coarse-grain-izing unitedly etc.

[0021] Invention according to claim 11 to 15 prevents the problem of this sintering, and is characterized by the sintering inhibitor (3) to which the melting point becomes the front face of a radical particle (1) from a metal or a metallic oxide 1500 degrees C or more existing in the catalyst particle of any one publication of claim 1 - claim 10.

[0022] Here, even if the sintering inhibitor which exists in the front face of a radical particle exists on the metal more than a kind which covers the front face of a radical particle, or the front face of those derivatives, it may exist in the part without the metals or those derivatives more than this kind.

[0023] Since according to this invention the stable sintering inhibitor exists in the front face of a radical particle even if it uses it under the elevated temperature to about 1500 degrees C, association of the particles by sintering, association of the metals more than a kind or those derivatives, etc. are prevented, it controls that a labile specific surface area falls, and the catalyst particle excellent in elevated-temperature endurance becomes realizable.

[0024] As for this sintering inhibitor (3), it is desirable for it to have been constituted as a layer which consists of 1 - 30 atomic layer, or to have been constituted as an ultrafine particle with the particle size of less than 50nm, in order to secure the size of nano meter order as the one whole catalyst particle.

[0025] What consists of a kind of simple substance chosen from the oxides and those derivatives of aluminum, Mg, calcium, Ce, Sr, Zn, W, and Mo or two or more sorts of solid solutions as a sintering inhibitor (3) concretely is employable.

[0026] Moreover, as for a sintering inhibitor (3), it is desirable that 1 - 20 % of the weight exists to the metals or those derivatives more than a kind which covers a part of front face [at least] of a radical particle (1). There is little effectiveness of a sintering inhibitor at 1 or less % of the weight, and it is for specific surface area [*****] to fall sharply by the sintering inhibitor at 20 % of the weight or more conversely.

[0027] Moreover, invention according to claim 16 to 18 is the approach of manufacturing the catalyst particle of any one publication of claim 1 - claim 15, and is characterized by forming the radical particle (1) by which surface [at least / a part of] was covered with the metals or those derivatives more than a kind by evaporating two or more sorts of source materials in coincidence within a vacuum tub (10).

[0028] By using a coincidence evaporation method like the manufacture approach of this invention, the catalyst particle of any one publication of claim 1 - claim 15 can be manufactured appropriately.

[0029] Here, it is more desirable than the evaporation source (18a) of the source material used as a radical particle (1) to arrange the evaporation source (18b) of the source material used as the metals more than a kind or those derivatives in the upper part within a vacuum tub (10). It is because the metals or those derivatives more than a kind can be grown up in hetero epitaxial to the radical particle formed previously by evaporating in the lower part.

[0030] Moreover, as a method which evaporates a source material, it is desirable that it is a resistance heating method because of improvement in mass-production nature and the crystallinity of an ingredient.

[0031] In addition, the sign in the parenthesis of each above-mentioned means is an example which shows correspondence relation with the concrete means of a publication to the operation gestalt mentioned later.

[0032]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt which shows this invention in drawing is explained. Drawing 1 is drawing showing typically the catalyst particle concerning the operation gestalt of this invention. In drawing 1, 1 is a radical particle and this radical particle 1 is a kind of simple substance particle or two or more sorts of solid-solution particles with the diameter of a primary particle of nano meter order (henceforth nano order).

[0033] Here, the diameter of a primary particle of the radical particle 1 is a path of one radical particle 1, and means that the diameter of a primary particle is usually 100nm or less as the diameter of a primary particle is nano order. In this example, the diameter of a primary particle of the radical

particle 1 is a 1nm - about 50nm thing.

[0034] Moreover, as a radical particle 1, a kind of simple substance particle is a particle which consists of a kind of element or compounds, such as a ceramic metallurgy group, and two or more sorts of solid-solution particles are particles from which two or more sorts of an element or compounds, such as a ceramic metallurgy group, serve as the solid solution.

[0035] It is made to what consists of what was chosen from a metallic oxide, metallic carbide, and a carbon material as such a radical particle 1. As a metallic oxide, a kind of simple substance chosen from the oxides and those derivatives of Ce, Zr, aluminum, Ti, Si, Mg, W, and Sr or two or more sorts of solid solutions are employable concretely, as metallic carbide, SiC or its derivative can be adopted and graphite can be adopted as a carbon material.

[0036] Especially as the production approach of the radical particle 1 which is a particle of such nano order, although not limited, a coprecipitation method, a sol gel process, plating, etc. are raised. Moreover, what is necessary is just to adjust suitably the description of these two or more sorts of solid solutions, a presentation ratio, etc., in order not to limit the description of two or more sorts of solid solutions, especially a presentation ratio, etc. and to raise purification engine performance, such as the temperature characteristic and a durable property.

[0037] And the metals or those derivatives more than a kind should have covered a part of such a front face [at least] of the radical particle 1 with this operation gestalt. Here, with the metals more than a kind, or those derivatives, noble metals or a noble-metals oxide with a catalyst function etc. can be used.

[0038] And the metals or those derivatives more than these kinds are made to adhere to the front face of the radical particle 1 as an ultrafine particle with the particle size of less than 50nm, or it is made to adhere to the front face of the radical particle 1 as an enveloping layer which consists of 1 or two or more atomic layers. thus -- if an ultrafine particle or an enveloping layer is made to form on the radical particle 1 of nano order -- high -- an activity catalyst particle is realizable. This is considered to be based on the following reasons.

[0039] If particle size only becomes small, since specific surface area will become large, a site with catalytic activity will increase and it can become a catalyst particle with high activity. Therefore, even if it reduces the amount of catalysts, the engine performance of present condition level can be satisfied.

[0040] The case where this is applied to the catalyst for emission gas purification of an automobile about the effectiveness of this operation gestalt in addition to it, using Pt as an ultrafine particle which exists on cerium oxide (Seria) and a radical particle as a radical particle is explained to an example.

[0041] Seria which is a radical particle has the oxygen absorption/emission ability (oxygen occlusion desorption function) which absorbs and emits oxygen, when the oxygen density in exhaust gas is high, Ce oxidizes and it becomes 4+, and oxygen is incorporated and it serves as CeO₂. Moreover, when an oxygen density is low, Ce is returned, and it becomes 3+ and is set to CeO 3/2.

[0042] In this case, it is thought that the way which dissociated and changed into the atomic condition O tends to go in and out rather than O dyad frequents the interior of direct ceria. It is thought that Pt which is a catalyst is, on the other hand, carrying out the role which helps dissociation of oxygen. Therefore, the direction where the co-catalyst and the catalyst are more close can go oxygen in and out quickly, and can say that it excels in an oxygen occlusion desorption rate.

[0043] If it is made the catalyst particle which made the ultrafine particle or the surface coating layer form on the radical particle of nano order from the above thing, it not only calls it high activity, but specific surface area is high and it can respond to change of the oxygen density in exhaust gas immediately.

[0044] moreover, the thing which particle size makes a less than 50nm ultrafine particle only exist in the front face of the radical particles 1, such as Seria, -- high -- forming the surface coating layer of a number atomic layer in crystalline radical particle front faces, such as Seria, as a catalyst bed especially, although an activity catalyst particle can be obtained -- more -- high -- an activity catalyst particle can be obtained.

[0045] This reason is because the grids structure in which the catalyst bed of the number atomic layer made to form in the front face of the radical particle 1 reflected the crystal structure of a radical

particle can be taken. That is, since the direction which makes them adhere to the front face of the radical particle 1, using [direction] the metals or those derivatives more than a kind as an enveloping layer takes different structure from the grids structure of the front face in the case of only existing as an ultrafine particle, an electronic state changes and it is thought that catalytic activity increases.

[0046] Therefore, the surface coating layer 2 should be formed in a part of front face [at least] of the radical particle 1 in the example shown in drawing 1 . Hereafter, the focus described below although this operation gestalt is explained based on the example of drawing 1 is applied even when the surface coating layer 2 is transposed to the ultrafine particle which covers the front face of the radical particle 1.

[0047] This surface coating layer 2 consists of one or more sorts of the noble metals or the noble-metals oxides which cover the front face of the radical particle 1 with the thickness of one to 30 atomic layer. It is made to what consists of a simple substance more than a kind chosen from noble metals and those noble-metals oxides, such as Pt, Rh, Pd, Au, Ag, and Ru, or two or more sorts of solid solutions as a surface coating layer 2.

[0048] The surface coating layer 2 of this 1 - 30 atomic-layer level is very ****, its crystallinity is high, and although there is no lattice defect and an impurity shows few layers, it is desirable that the purity of the noble metals more than a kind which constitutes the surface coating layer concerned, or a noble-metals oxide is 99% or more. Such description and purity of the surface coating layer 2 can be checked by the TEM image, an elemental-analysis method, etc.

[0049] As the formation approach of this surface coating layer 2, although a coincidence evaporation method, a coprecipitation method, a sol gel process, plating, etc. are raised, the coincidence evaporation method is excellent in the reason for the ability to obtain uniform complex on nano level.
 [0050] Thus, the catalyst particle of this operation gestalt is thinly covered with the thickness of atomic layer level (about several nm) called one to 30 atomic layer by making the radical particle 1 of nano order into support by the surface coating layer 2 in which a part of front face [at least] of this radical particle 1 has a catalyst function.

[0051] therefore -- while being made to the size of nano order (100nm or less extent) as the one whole catalyst particle also including the surface coating layer 2 -- the precious metal catalyst particle of the conventional mere nano order -- specific surface area -- large -- high -- it is made to an activity thing.

[0052] In addition, since reservation of the size of nano order is becoming it difficult that the surface coating layer 2 is thicker than 30 atomic layers as the one whole catalyst particle, or surface coating layer 2 the very thing particle-izes and specific surface area becomes small, it is not desirable.

[0053] About the thickness in the case of this surface coating layer 2, the case of Pt is further explained to an example. The interlayer spacing of a difference of Pt of a certain thing is about 0.2nm somewhat by field bearing. With this operation gestalt, although it is desirable to form the surface coating layer 2 with the coincidence evaporation method which is a gaseous-phase method as mentioned above, 30 or more atomic layers mean that the thickness of Pt layer is 6nm or more in the surface coating layer 2.

[0054] On an old experience, if a difficult thing and the thickness of a laminating increase, the reflection effectiveness of carry out [with a coincidence evaporation method / a 30 or more atomic layer laminating] of the crystal structure of the radical particle 1 expected from the surface coating layer 2 decreases, as a result the property as a catalyst particle will become strong and its merit will decrease also as a surface coating layer. Let thickness of the surface coating layer 2 be one to 30 atomic layer from the above thing.

[0055] It is because it becomes difficult for this to be too large in it being 50nm or more in particle size, and to cover the radical particle front face of nano meter size with the case of an ultrafine particle incidentally, although the thing with not a convention but the particle size of less than 50nm by the above-mentioned atomic layer to do for a thing is desirable.

[0056] Moreover, in this operation gestalt, it can be made that in which the radical particle 1 also has catalytic activity, and since it can choose so that it may become what shows catalytic activity to matter which is mutually different in the radical particle 1 and the surface coating layer 2, activity can be shown to two or more kinds of matter by one sort of catalyst particles.

[0057] Although it does not understand well about a detail mechanism since it seems that it described above, a catalyst function can actually be raised in multiplication and a catalyst particle with high decomposition activity becomes realizable to two or more toxic materials.

[0058] Concretely, as combination of the radical particle 1 by which the coat was carried out in the surface coating layer 2 which can expect the synergistic effect of a catalyst function, CeO₂ particle by which the coat was carried out in Pt, the CeO₂-ZrO₂ dissolution particle by which the coat was carried out in Pt, TiO₂ particle [TO / Au / particle / KO 1], the carbon particle by which the coat was carried out in Pt are raised.

[0059] In this way, according to this operation gestalt, it is high activity more and the possible catalyst particle of activity being shown to two or more kinds of matter can be offered.

[0060] Furthermore, in this operation gestalt, it is desirable that a part of [a part of / not the whole front face but] radical particle 1 is covered with the surface coating layer 2. By doing in this way, when it is that in which the radical particle 1 is not mere support and has catalytic activity, the property of the radical particle 1 can be effectively harnessed through the front face of the radical particle 1 exposed without being covered with the surface coating layer 2.

[0061] For example, as a catalyst particle of this operation gestalt, what covered CeO₂ (radical particle 1) with Pt (surface coating layer 2) is used as a catalyst for emission gas purification of an automobile, as mentioned above. Although Pt which is the surface coating layer 2 functions as a catalyst to which oxidation of HC and reduction of NO_x are carried out at this time, CeO₂ which is the radical particle 1 functions as a co-catalyst with the function (oxygen absorption/emission ability) which absorbs and emits oxygen.

[0062] Therefore, according to the excess and deficiency of the oxygen in the ambient atmosphere (exhaust gas) of the perimeter of a catalyst, by emitting oxygen from CeO₂ or absorbing oxygen to CeO₂, the oxygen ambient atmosphere for performing oxidation of HC and reduction of NO_x can be realized appropriately, and emission gas purification can be performed appropriately.

[0063] And although it is thought that such work is effectively performed in the boundary section of both with whom CeO₂ and Pt are in contact By covering a part of [a part of / not the whole front face but] CeO₂ particle which is the radical particle 1 with Pt layer which is the surface coating layer 2, as shown in drawing 1 For example, compared with the configuration which was mixed simply and has touched, the particle 100 of CeO₂ as shown in drawing 2 , and the particle 200 of Pt can make [many] the field of the boundary section concerned, and are effective.

[0064] As for the covering rate of radical particle 1 front face by the surface coating layer 2 in this operation gestalt, what can check by a TEM image etc. and covers about 0.5 - 60% of the front face of the radical particle 1 with this invention person's etc. examination, for example is desirable.

[0065] Moreover, in the catalyst particle aim at the use under the elevated temperature of near [, such as a catalyst for emission gas purification,] 1000 degree C for the catalyst particle of this operation gestalt, a lifting and a particle move [a particle] sintering with heat, particles may join together or a labile specific surface area [in / by the surface coating layer 2 move and join together, and coarse grain-size on the radical particle 1, etc. / a catalyst particle] may fall.

[0066] Then, in this operation gestalt, in order to prevent the problem of this sintering, it is desirable that the sintering inhibitor 3 which the melting point becomes from a metal or a metallic oxide 1500 degrees C or more exists in the front face of the radical particle 1. The catalyst particle of this operation gestalt equipped with this sintering inhibitor 3 is typically shown in drawing 3 .

[0067] Even if the sintering inhibitor 3 which exists in the front face of the radical particle 1 exists on the front face of the surface coating layer 2, it may exist in the part without the surface coating layer 2. What consists of a kind of simple substance chosen from the oxides and those derivatives of aluminum, Mg, calcium, Ce, Sr, Zn, W, and Mo or two or more sorts of solid solutions as a sintering inhibitor 3 concretely is employable.

[0068] There are two roles of this sintering inhibitor 3. First, one point is controlling the surface coating layer 2 on the radical particle 1, or sintering of the above-mentioned ultrafine particle, and controlling the fall of specific surface area etc. under an elevated temperature. One more point is controlling sintering of radical particle 1 comrades and controlling the fall of specific surface area etc. under an elevated temperature.

[0069] Thus, by making the sintering inhibitor 3 exist in the front face of the radical particle 1 Since

the sintering inhibitor 3 stabilizes and exists in the front face of the radical particle 1 even if it uses it under the elevated temperature to about 1500 degrees C although the specific surface area [*****] in the first stage falls a little, Association of particles, association of surface coating layers, etc. by sintering are prevented, it controls that a labile specific surface area falls, and the catalyst particle excellent in elevated-temperature endurance becomes realizable.

[0070] It is desirable for it to have been constituted as a configuration of this sintering inhibitor 3 as a layer which consists of one to 30 atomic layer, or to have been constituted as an ultrafine particle with the particle size of less than 50nm. This is for securing the size of nano order as the one whole catalyst particle by restricting the thickness of a layer and the magnitude of a particle which constitute the sintering inhibitor 3.

[0071] Moreover, as for the sintering inhibitor 3, it is desirable that 1 - 20 % of the weight exists to the surface coating layer 2. There is little effectiveness of the sintering inhibitor 3 at 1 or less % of the weight, and it is for specific surface area [*****] to fall sharply by the sintering inhibitor 3 at 20 % of the weight or more conversely.

[0072] Especially as the production approach of such a sintering inhibitor 3, it is not limited and you may form in the surface coating layer 2 and coincidence with a coincidence evaporation method etc., and after forming the surface coating layer 2, the sintering inhibitor 3 may be added by the electroless deposition method, the ball mill method, etc.

[0073] Next, the example of the manufacture approach of manufacturing what carried out the coat of the CeO₂ particle (radical particle 1) which is the radical particle 1 in Pt (surface coating layer 2) is described using a coincidence evaporation method suitable as the manufacture approach of the catalyst particle of this operation gestalt. The outline sectional view of the vacuum tub 10 used for the coincidence evaporation method of this example at [drawing 4](#) is shown.

[0074] first, about 1.5 times of the amount of the request [opening / 12 / raw material supplement] of a source material to evaporation Hara 18 in the vacuum tub 10 (resistance heating boat) -- supplying . The reason to supply [more] than a desired amount originates in **** of this technique being about 70 percent.

[0075] Although any of Ce metal, Pt metal or a CeO₂ dioxide, and a PtO₂ dioxide are sufficient as a source material, as for the purity, it is desirable from 99% that it is a high grade of 99.9 to 99.999% preferably 99.999%. Moreover, any of the shape of a tablet (tablet), a green compact, and a sintered compact are sufficient as the configuration of a source material.

[0076] Then, evacuation is preferably carried out to 5.0x10⁻⁹Torr 5.0x10 to 3 Torr with a vacuum pump 13. Then, the predetermined oxygen gas or the gaseous helium of an amount is introduced from the O₂ gas inlet 14 and the helium gas inlet 15. In order that oxygen gas may oxidize a source material, in order not to make it return, it introduces that the inside of the vacuum tub 10 should be made an oxidizing atmosphere, and gaseous helium is introduced for pressure regulation.

[0077] such gas pressure -- the question of 0.01 to 100Torr(s) -- it is between 0.1 to 10Torr(s) preferably, and an oxygen gas partial pressure is ten to 30-mol% preferably between zero to 70-mol%. Furthermore, these gas maintains fixed gas pressure with actuation exhaust air of a vacuum pump 13.

[0078] Then, from the refrigerant inlet 16, refrigerants, such as liquid nitrogen or liquid helium, are introduced into the cylindrical substrate 17, and this substrate 17 is cooled. This substrate 17 is rotating by the motor etc., as shown in the arrow head of [drawing 4](#) . Then, in the evaporation source 18 in the vacuum tub 10, one to four kinds of source materials are evaporated in coincidence.

[0079] Under the present circumstances, arrangement of an evaporation source 18 (18a, 18b) arranges evaporation source 18a of the CeO₂ grade which is a source material used as a co-catalyst (radical particle 1) through bearing-bar 18' in the lower part of evaporation source 18b, such as Pt which is a source material used as a catalyst (surface coating tub 2), as shown in [drawing 5](#) .

[0080] Under the present circumstances, as for the spacing d and h of each evaporation Hara (resistance heating boat) 18a and 18b shown in [drawing 5](#) , it is desirable that the spacing h of the height direction is 0 to 100mm, and the lateral spacing d is about 0 to 50mm.

[0081] Moreover, although the physical relationship over a substrate 17 receives the structure and the property with an ingredient which are acquired and hardly influences them, it is desirable that evaporation Hara 18a of a co-catalyst (radical particle) is arranged rather than evaporation Hara 18b

of a catalyst (surface coating tub) at a side far from a substrate 17, and the distance of a substrate 17 and evaporation sources 18a and 18b has 10 to about 200 desirablenmm on the occasion of the improvement in ****.

[0082] However, since the numeric value about such distance is greatly influenced by the configuration of the vacuum tub 10, it cannot be overemphasized that it should optimize in each vacuum tub. And by changing the numeric value about such distance, the condensation degree of the source material which evaporated can change and particle size can be changed now.

[0083] here -- as evaporation sources 18a and 18b -- physical evaporation methods, such as a resistance heating method, a high-frequency-induction-heating method, a spatter method, and a laser ablation method, -- although technique is almost applicable, for improvement in mass-production nature and the crystallinity of an ingredient, a resistance heating method is desirable. The resistance heating method is adopted in this example.

[0084] Moreover, as shown in drawing 6, various combination is possible also for arrangement of evaporation sources 18a and 18b, and it is not restricted to the source evaporation of two. In drawing 6, in (a), the example of the source evaporation of two of this example and (b) show the example of the source evaporation of three, and (c) shows the example of the source evaporation of five.

[0085] In addition, in (b) and (c), a source material mutually different, respectively is sufficient as two evaporation source 18 for co-catalysts a, and evaporation source 18b for two catalysts. Moreover, evaporation source 18c for the additives in (c) can be used as an evaporation source of the source material used as the above-mentioned sintering inhibitor 3. Moreover, arrangement of an evaporation source as shown in drawing 6 (d) and (e) depending on the case may be adopted.

[0086] In this way, in the evaporation sources 18a and 18b in the vacuum tub 10, two or more sorts of source materials which evaporated in coincidence become gas-like, and as shown in drawing 5, it becomes producible [the end of composite powder it mixed to homogeneity on nano order level by mixing immediately].

[0087] Moreover, even if it uses metals, such as Ce and Pt, as a source material in this case, these oxidize with the oxygen gas immediately introduced in the vacuum tub 10, and change to CeO₂ and PtO₂ those part or all of whose is an oxide.

[0088] Evaporation sources 18a and 18b moreover, by arranging, as shown in drawing 5 or drawing 6 CeO₂ particle which condensed previously and was formed by evaporating in the lower part because PtO two-layer grows in hetero epitaxial, so that it may consider as a substrate so to speak The catalyst particle of the end of CeO₂ composite powder it has desired Pt coverage and a desired covering gestalt (gestalt of an enveloping layer or an ultrafine particle), i.e., this operation gestalt, is producible.

[0089] Moreover, since the substrate 17 is cooled with the refrigerant after evaporation these end of CeO₂ composite powder, it is conveyed, without adhering to the front face of a substrate 17 instead of the wall of the vacuum tub 10 alternatively, scratching immediately in the end of powder, failing to be scratched with the dropping rod 19, and exposing to atmospheric air to the compression-molding tub 20.

[0090] One shaft is pressurized by the compression-molding tub 20 after the completion of evaporation these end of CeO₂ composite powder. Although impressed pressure is 1000MPa(s) from 100kPa(s), if a pressure is too high, in order that surface area may decrease, 10MPa extent from 1MPa is desirable.

[0091] Thus, although CeO₂ (radical particle 1) becomes possible [producing CeO₂/PtO₂ pellet covered with PtO₂ (surface coating layer 2)], Pt covering CeO₂ pellet with which PtO₂ was returned by annealing this ingredient in a vacuum or reducing atmosphere and by which CeO₂ (radical particle 1) was covered in Pt (surface coating layer 2) can be obtained.

[0092] In the case of annealing in a vacuum, the conditions of 200 degrees or more perform the conditions of reduction 10 minutes or more with the degree of vacuum (preferably 1×10^{-7} or more Torrs) of 5×10^{-3} to 3 or more Torrs. In the case of annealing in reducing atmosphere (for example, the case in a hydrogen ambient atmosphere), it carries out 10 minutes or more on the conditions of 150 degrees or more in the hydrogen (99.9% or more of high grade gas) of 100 ml/min. About these conditions (temperature, time amount, etc.), it cannot be overemphasized that it changes with the sizes and the configurations of a sample.

[0093] Thus, surface [at least / a part of] can manufacture the catalyst particle of this operation gestalt appropriately by forming the radical particle 1 covered with the surface coating layer 2 or the ultrafine particle by using the coincidence evaporation method which evaporates two or more sorts of source materials in coincidence within the vacuum tub 10.

[0094] Although the example of the catalyst particle by this invention is explained with the example of a comparison below, it cannot be overemphasized that the target catalyst in this invention is the catalyst particle of the nano order to which the coat of the noble metals was carried out on 1 - 30 atomic-layer level, can apply broadly the object for emission gas purification, the object for environmental purification, the object for fuel cells, etc. in many fields, and is not limited to an example.

[0095]

[Example] With the above-mentioned coincidence evaporation method, the catalyst particle of the following examples 1 - an example 6 was produced.

[0096] (Example 1) It is the weight ratio CeO₂ as the source material (co-catalyst raw material) which serves as a co-catalyst (radical particle 1) in Ce metal, and a source material (catalyst raw material) which serves as a catalyst (surface coating tub 2) in PtO₂ :P CeO₂ particle in which t= 100:1 carried out Pt coat was produced.

[0097] (Example 2) It is the weight ratio CeO₂, using PtO₂ as a catalyst raw material by using Ce metal as a co-catalyst raw material :P CeO₂ particle in which t= 100:10 carried out Pt coat was produced.

[0098] (Example 3) It is the weight ratio CeO₂ as a source material (additive) which serves as a catalyst raw material in a co-catalyst raw material and PtO₂, and serves as [metal / Ce] the sintering inhibitor 3 in aluminum 2O₃ :P 2Oaluminum₃ addition of t:aluminum2O₃=100:10:0.1 and CeO₂ particle carried out Pt coat were produced.

[0099] (Example 4) It is the weight ratio CeO₂, using aluminum 2O₃ as an additive for Ce metal by using a co-catalyst raw material and PtO₂ as a catalyst raw material :P 2Oaluminum₃ addition of t:aluminum2O₃=100:10:1 and CeO₂ particle carried out Pt coat were produced.

[0100] (Example 5) It is the weight ratio CeO₂, using aluminum 2O₃ as an additive for Ce metal by using a co-catalyst raw material and PtO₂ as a catalyst raw material :P 2Oaluminum₃ addition of t:aluminum2O₃=100:10:10 and CeO₂ particle carried out Pt coat were produced.

[0101] (Example 6) It is the weight ratio CeO₂, using aluminum 2O₃ as an additive for Ce metal by using a co-catalyst raw material and PtO₂ as a catalyst raw material :P 2Oaluminum₃ addition of t:aluminum2O₃=100:10:25 and CeO₂ particle carried out Pt coat were produced.

[0102] (Example 1 of a comparison) As the manufacture approach of CeO₂ particle which carried out Pt coat, a coprecipitation method is mentioned to others. The production approach in this case is as follows. The predetermined amount of the water-soluble salts (for example, a chloride, a nitrate, a sulfate, etc.) of Ce and Pt is dissolved into water-soluble solvents, such as pure water or ethanol.

[0103] To the obtained water solution, alkaline solutions, such as ammonia and a sodium hydroxide, are gradually dropped so that pH may become seven or more. The concentration (0.1Ns or less) of the alkaline solution in this case is so desirable that it is thin. As soon as an alkaline solution is dropped, precipitate of the hydroxide of Pt is formed in Ce list.

[0104] Precipitate of the obtained hydroxide is exceeded through a filter paper, and the mixed powder which consists of a hydroxide of Ce and Pt by rinsing with pure water 3 times from 2 times, and filtering is obtained. It is carrying out temporary quenching (about 600 degrees' being desirable from 400 degrees, although temporary-quenching temperature's is about 1000 degrees from 300 degrees) of the obtained powder in atmospheric air, and the end of composite powder it consists of CeO₂ and Pt is obtained. Under the present circumstances, since Pt is matter which is very easy to be returned, even if it is among atmospheric air, it is easily returned by making it an elevated temperature, and it serves as a metal and deposits.

[0105] In this way, although the obtained powder is the powder mixed by homogeneity in nano meter size, it is the mixture of the mere particle of CeO₂ and Pt (refer to above-mentioned drawing 2), and those bonding strength is small compared with an example. Moreover, it is very difficult to control particle diameter and a compounding ratio (presentation ratio), and there are many impurities.

[0106] Thus, a pellet is produced by carrying out 1 shaft pressurization molding (1 to 10MPa extent being desirable in order that surface area may decrease, if a pressure is too high although impressed pressure is 1000MPa(s) from 1.) of the end of composite powder it was obtained.

[0107] It is the weight ratio CeO₂, using a co-catalyst raw material, and PtCl₄ and 5H₂O as a catalyst raw material for CeCl₃ and xH₂O in this example 1 of a comparison using the above-mentioned coprecipitation method :P CeO₂ particle in which t= 100:10 carried out Pt coat was produced.

[0108] Front planar observation and the purification performance evaluation of a toxic material were performed about the above-mentioned examples 1-6 and the example 1 of a comparison.

[0109] (Front face observation of description) XRD, TEM, etc. were used and analyzed in order to check the shape of the particle diameter of the catalyst particle produced in the above-mentioned examples 1-6 and the example 1 of a comparison, and surface type etc.

[0110] Consequently, it has checked that the catalyst particle of examples 1-6 was thinly covered with the thickness of atomic layer level (about several nm) called one to 30 atomic layer by Pt layer (surface coating layer) in which a part of front face of CeO₂ particle has a catalyst function by making CeO₂ particle (radical particle) of nano order into co-catalyst support.

[0111] Since the peak which the impurity peak was not checked but was detected was more sharp than the XRD measurement result, it turned out that the particle of examples 1-6 is produced in 99.9% or more of purity.

[0112] Moreover, when the example 2 was described as an example as a result of TEM observation, it turned out that the coat of the Pt of about 2-3nm (number atomic layer) extent is carried out on CeO₂ with a primary particle diameter of about 5nm. Moreover, this result as well as XRD showed that such a precise crystal was formed that a lattice is observable. Moreover, the result of ICP measurement showed that Ce and Pt existed by the ratio of Ce:Pt=90:10 in the front face.

[0113] On the other hand, in the example 1 of a comparison, unusual appearances (impurity), such as a start raw material, were also checked besides the peak of CeO₂ and Pt by XRD measurement, and purity was only about 98%. Moreover, in TEM observation, although CeO₂ particle with about 10nm diameter of a primary particle has been checked, unlike the above-mentioned example, the shape of front planarity was not precise.

[0114] furthermore -- according to [the difference between an example and the example of a comparison has appeared in the specific surface area of a catalyst particle, and the specific surface area of an example 2 is large with 83.6m²/g as opposed to the specific surface area of the example 1 of a comparison being 14.2m²/g, and] the above-mentioned example -- the precious metal catalyst particle of the conventional mere nano meter order -- specific surface area -- large -- high -- it turned out that it is made to an activity thing.

[0115] (Purification performance evaluation of a toxic material) In order that the above-mentioned example might check that high activity is shown to a toxic gas, the purification engine performance was evaluated using the catalyst particle pellet produced in top ***** 1-6 and the example 1 of a comparison.

[0116] After producing the phi5mm pellet which consists of a particle of each example and the example of a comparison, a screen grinds from phi0.85mm to 1.7mm, and five cc of ground granulation is set in quartz-glass tubing. Under the 50 degrees C - 400 degrees C condition, from the entrance side of the glass tube concerned, the gas chromatography analyzed the capacity and gas constituents which come out propylene gas from the outlet side of a sink and a glass tube, and the temperature at the time of propylene gas purifying 50% (purification temperature) was measured.

[0117] the result of having measured the purification temperature of each example -- an example 1 -- 170 degrees C and an example 2, in 160 degrees C and the example 4, 155 degrees C and an example 5 showed 170 degrees C, and 150 degrees C and an example 3 showed 200 degrees C by 185 degrees C and the example 1 of a comparison in the example 6. Thus, compared with the example 1 of a comparison, in the examples 1-6, the purification engine performance was improving sharply and it has checked that it was low-temperature activity.

[0118] Although it does not understand for details about this cause, it is thought by having carried out the coat of the Pt of the thickness of number atomic layer level that it is a cause that the specific surface area in a catalyst particle improved. Moreover, when this result considers purification at this

temperature, it can say that the catalyst by this invention is little and functions compared with the existing thing, and it can be predicted that it contributes also to a cost cut.

[0119] However, in the example 6 which added many sintering inhibitors (aluminum 2O3), although the improvement in the purification engine performance is found, compared with other examples, the purification engine performance has fallen a little. Since this has too many additions of aluminum 2O3, it is considered that do cover many of Pt layers (surface coating layer), and activity will fall.

[0120] Next, in order to evaluate the stability of the catalyst particle in an elevated temperature, after leaving it at a 1000-degree C furnace for 24 hours, the same approach as the first stage estimated the purification engine performance, and the temperature at the time of propylene gas purifying 50% (purification temperature) was measured.

[0121] the result of having measured the purification temperature of each example -- an example 1 -- 210 degrees C and an example 2, in 205 degrees C and the example 4, 190 degrees C and an example 5 showed 190 degrees C, and 205 degrees C and an example 3 showed 250 degrees C by 195 degrees C and the example 1 of a comparison in the example 6.

[0122] In the examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison which have not added aluminum 2O3 as a sintering inhibitor, since Pt carries out sintering at the time of an elevated temperature, specific surface area falls and catalytic activity also falls, the purification engine performance has fallen. Moreover, it turned out that sintering has occurred and the effectiveness which controls sintering is not fully acquired in this addition in the example 3 with few additions of a sintering inhibitor.

[0123] To these, in the examples 4-6, there was little purification performance degradation after elevated-temperature neglect, and it was able to be shown clearly by the sintering inhibitor that it has a surface structure which can be equal also to the use in an elevated temperature.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing typically the catalyst particle concerning the operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the catalyst particle as an example of a comparison typically.

[Drawing 3] It is drawing showing typically the catalyst particle equipped with the sintering inhibitor in the above-mentioned operation gestalt.

[Drawing 4] It is the outline sectional view of a vacuum tub used for the coincidence evaporation method as the manufacture approach of the catalyst particle concerning the operation gestalt of this invention.

[Drawing 5] It is drawing showing arrangement of the evaporation source in the vacuum tub shown in drawing 4 .

[Drawing 6] It is drawing showing the various arrangement gestalten of the above-mentioned evaporation source.

[Description of Notations]

1 [-- A vacuum tub, 18a / -- The evaporation source of the source material used as a radical particle, 18b / -- Evaporation source of the source material used as a surface coating layer.] -- A radical particle, 2 -- A surface coating layer, 3 -- A sintering inhibitor, 10

[Translation done.]

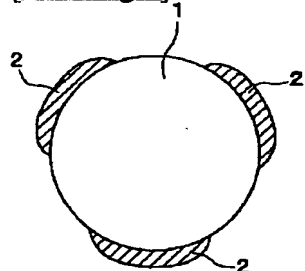
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

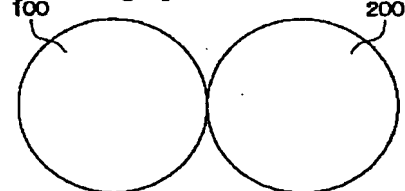
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

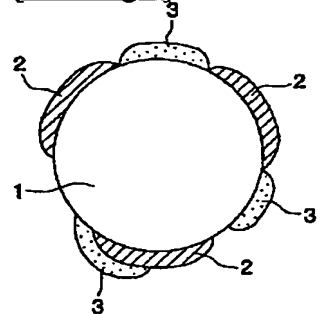
[Drawing 1]



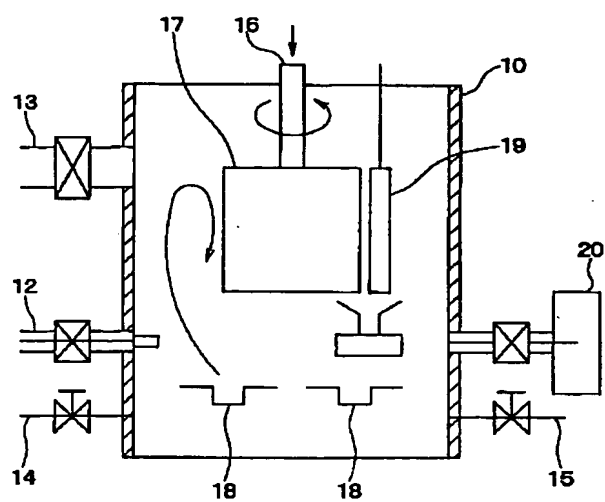
[Drawing 2]



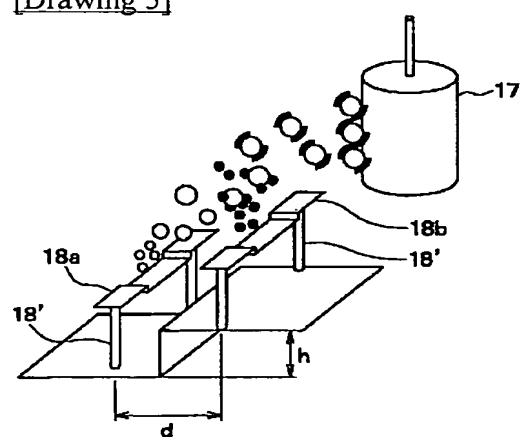
[Drawing 3]



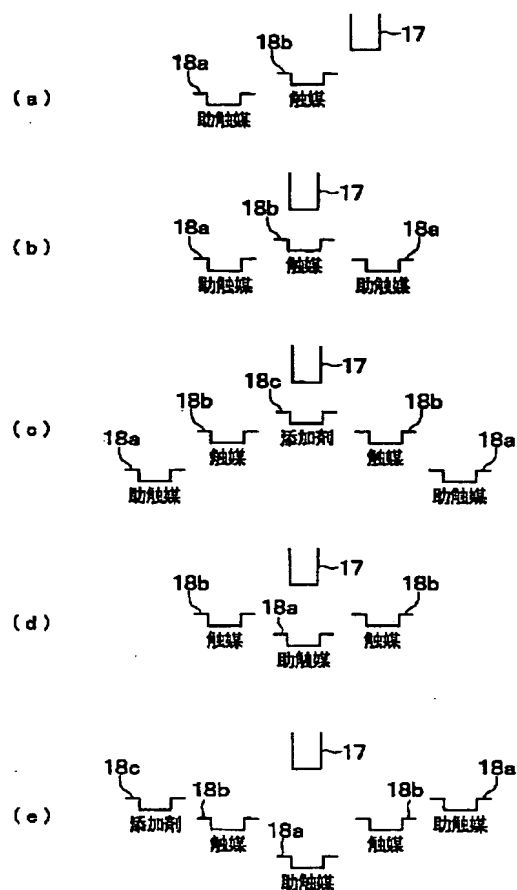
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-080077

(43)Date of publication of application : 18.03.2003

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
B01D 53/86
B01J 23/63
B01J 37/00
B01J 37/02
F01N 3/10
// H01M 4/88
H01M 4/92
H01M 8/06

(21)Application number : 2002-117587

(71)Applicant : DENSO CORP
NIIHARA KOICHI
NAKAYAMA TADACHIKA

(22)Date of filing : 19.04.2002

(72)Inventor : NIIHARA KOICHI
NAKAYAMA TADACHIKA
ITO MIHO
HASEGAWA JUN

(30)Priority

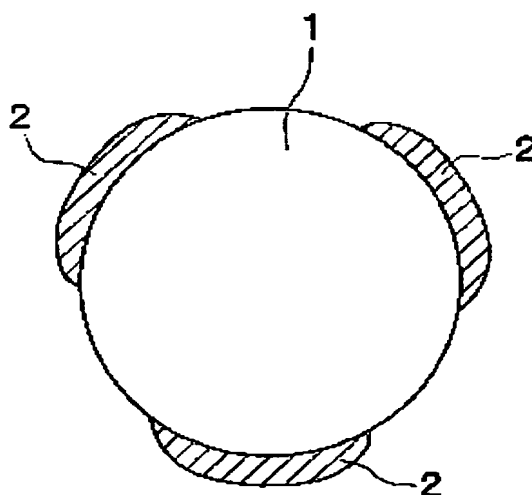
Priority number : 2001199129 Priority date : 29.06.2001 Priority country : JP

(54) CATALYST PARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide catalyst particles with high activity which can show the activity for a plurality of kinds of substances.

SOLUTION: The catalyst particle consists of a base particle 1 having a nano-meter order primary particle size and made of one kind of a single fine particle or a solid solution fine particle of two or more kinds, and a surface coating layer 2 consisting of one or more kinds of noble metals or noble metal oxides and covering at least a part of the surface of the base particle 1 with the thickness of 1 to 30 atomic layers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-80077

(P2003-80077A)

(43) 公開日 平成15年3月18日 (2003.3.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	H 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86		37/00	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/63		37/02	3 0 1 P 4 G 0 6 9
37/00		F 0 1 N 3/10	A 5 H 0 1 8
37/02	3 0 1	H 0 1 M 4/88	K 5 H 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-117587(P2002-117587)

(22) 出願日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(31) 優先権主張番号 特願2001-199129(P2001-199129)

(32) 優先日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71) 出願人 591003275

新原 皓一

大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号

(71) 出願人 501262318

中山 忠親

大阪府箕面市小野原東3丁目1番13号嶋田

ハイツ201号室

(74) 代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

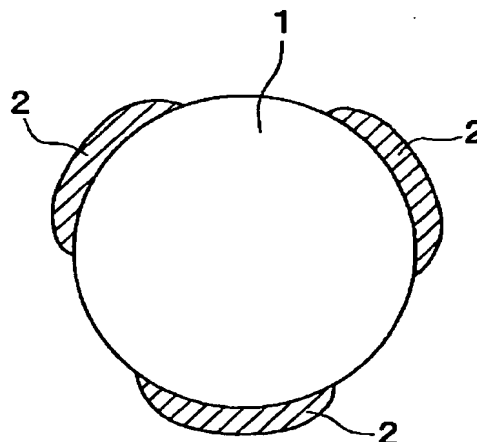
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことの可能な触媒粒子を提供する。

【解決手段】 本発明の触媒粒子は、ナノメートルオーダーの一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である基粒子1と、この基粒子1の表面の少なくとも一部を、1~30原子層の厚さにて被覆する1種以上の貴金属または貴金属酸化物からなる表面被覆層2とよりなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノメートルオーダーの一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である基粒子(1)と、

この基粒子の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体と、よりなることを特徴とする触媒粒子。

【請求項2】 前記基粒子(1)は、金属酸化物、金属炭化物および炭素材料から選ばれたものよりなることを特徴とする請求項1に記載の触媒粒子。

【請求項3】 前記金属酸化物は、Ce、Zr、Al、Ti、Si、Mg、W、Srの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなることを特徴とする請求項2に記載の触媒粒子。

【請求項4】 前記金属炭化物は、SiCまたはその誘導体からなることを特徴とする請求項2または3に記載の触媒粒子。

【請求項5】 前記炭素材料はグラファイトであることを特徴とする請求項2ないし4のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項6】 前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体が、50nm未満の粒径を持つ超微粒子であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一つに記載の触媒粒子。

【請求項7】 前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体が、1~30原子層からなる被覆層(2)であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一つに記載の触媒粒子。

【請求項8】 前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体は、純度が99%以上のものであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項9】 前記基粒子(1)の表面の全体ではなく一部が、前記一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆されていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項10】 前記一種以上の金属またはそれらの誘導体とは、Pt、Rh、Pd、Au、Ag、Ruおよびそれらの酸化物から選ばれる一種以上の単体、または二種以上の固溶体であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項11】 前記基粒子(1)の表面には、融点が1500℃以上の金属または金属酸化物よりなるシタリング防止剤(3)が存在していることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項12】 前記シタリング防止剤(3)は、1~30原子層からなる層であることを特徴とする請求項11に記載の触媒粒子。

【請求項13】 前記シタリング防止剤(3)は、50nm未満の粒径を持つ超微粒子であることを特徴とする請求項11に記載の触媒粒子。

【請求項14】 前記シタリング防止剤(3)は、Al、Mg、Ca、Ce、Sr、Zn、W、Moの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなることを特徴とする請求項11ないし13のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項15】 前記シタリング防止剤(3)は、前記基粒子(1)の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体に対して、1~20重量%存在していることを特徴とする請求項11ないし14のいずれか1つに記載の触媒粒子。

【請求項16】 請求項1ないし15のいずれか1つに記載の触媒粒子を製造する方法であって、二種以上の原料物質を真空槽(10)内で同時に蒸発させることにより、表面の少なくとも一部が前記一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆された前記基粒子(1)を形成することを特徴とする触媒粒子の製造方法。

【請求項17】 前記基粒子(1)となる原料物質の蒸発源(18a)よりも、前記一種以上の金属またはそれらの誘導体となる原料物質の蒸発源(18b)の方を、前記真空槽(10)内にて上部に配置することを特徴とする請求項16に記載の触媒粒子の製造方法。

【請求項18】 前記原料物質を蒸発させる方式が、抵抗加熱方式であることを特徴とする請求項16または17に記載の触媒粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車排気浄化用、燃料電池用、環境浄化用使用する触媒粒子に関し、特に、ナノメートルオーダーの触媒粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、自動車の排ガス等に含まれるHC、CO、NO_x等の有害成分を浄化するための触媒としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属が使用されている。これらの触媒用貴金属は、排ガスとの接触面積を高めるために、粒子として、アルミナ等の担体の表面に担持され、有害成分を浄化している。

【0003】近年、自動車等の排出ガス規制は、さらに厳しくなる一方であり、排ガス浄化用触媒には、有害成分の浄化をより高効率で行うことが望まれている。同様に、燃料電池用の触媒(例えば、水素と酸素との反応やメタノール改質等の触媒)、環境浄化用の触媒においても、さらに浄化性能、機能を向上させる必要があり、より高活性な触媒の開発が期待されている。

【0004】貴金属触媒の効率向上対策の一つとして、貴金属粒子を微粒子化して、有害成分等との接触面積を大きくすることが考えられる。しかしながら、従来の担

持方法では、サブミクロンオーダ（数百nm程度）の貴金属粒子しか得ることができず、更なる触媒の比表面積の向上を妨げており、このような理由から、ナノメートルオーダ（ナノオーダ、約100nm以下）の貴金属微粒子触媒の出現が望まれている。

【0005】そこで、上述のような背景において、更なる高活性化を目指し、接触面積の大きいナノオーダの貴金属粒子の開発が進んでいる。例えば、特表2000-510042号公報等においては、スパッタリング法を用いて、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 上にナノオーダの金属微粒子を担持

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した各従来公報において、ナノオーダの貴金属微粒子を担体に担持させることはできるものの、それらの貴金属微粒子表面の構成（形状、特異性等）については特に限定されていない。

【0007】さらに、一般的に、浄化用触媒においては、特定の種類の有害物質に対してのみ、特有の分解活性を示し、複数種類の有害物質に対して普遍的な活性を示すわけではない。このため、多種類の有害物質を含む排気ガスなどを効果的に処理する必要がある場合、有害物質の種類に応じた多種類の触媒を組合せて使用する方法が考えられるが、上記した従来公報においては、それら組合せに関する内容、効果について言及されていない。

【0008】そこで、本発明は上記問題に鑑み、より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことの可能な触媒粒子およびそのような触媒粒子を製造することのできる製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1～請求項10に記載の発明では、ナノメートルオーダの一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である基粒子（1）と、この基粒子の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体と、よりなることを特徴とする触媒粒子を提供する。

【0010】ここで、一次粒子径とは、1個の粒子の径のことであり、一種の単体微粒子とは、一種の元素または化合物よりなる微粒子のことであり、二種以上の固溶体微粒子とは、二種以上の元素または化合物が固溶体となっている微粒子のことである。また、本発明において固溶体とは、物質AとBとが混合した状態、物質AとBとが反応して初期の構造と異なっている状態を含むものである。

【0011】本発明の触媒粒子は、ナノメートルオーダの基粒子を担体として、該基粒子の表面の少なくとも一

部が、一種以上の金属またはそれらの誘導体により被覆されたものである。

【0012】そのため、1個の触媒粒子全体として、ナノメートルオーダ（100nm以下程度）のサイズにできるとともに、従来の単なるナノメートルオーダの貴金属触媒粒子よりも、比表面積が大きく、高活性なものにできる。

【0013】そして、本発明では、基粒子も触媒活性を持つものにすることができ、基粒子と一種以上の金属またはそれらの誘導体とを、互いに異なる物質に対して触媒活性を示すものになるように選択することができるため、1種の触媒粒子で複数種類の物質に対して活性を示すことができる。従って、本発明によれば、より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことの可能な触媒粒子を提供することができる。

【0014】また、基粒子（1）としては、金属酸化物、金属炭化物および炭素材料から選ばれたものよりなるものにできる。具体的に、金属酸化物としては、C、e、Zr、Al、Ti、Si、Mg、W、Srの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体を採用することができ、金属炭化物としては、SiCまたはその誘導体を採用することができる。なお、金属酸化物としての表記は MxOy という風に、Mが上記金属であり、x、yは種々変更可能である。

【0015】ここで、基粒子（1）の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体は、粒子の形や層の形で被覆を行うことが可能であるが、粒子の場合、50nm未満の粒径を持つ超微粒子であることが好ましい。50nm以上の粒径であると大きすぎて、ナノメートルサイズの基粒子表面を被覆することが困難になるためである。

【0016】一方、層の場合は、1～30原子層からなる被覆層（2）であることが好ましい。表面被覆層が30原子層よりも厚いものであると、1個の触媒粒子全体としてナノメートルオーダのサイズの確保が難しくなってきたり、表面被覆層自体が粒子化してしまい、比表面積が小さくなってしまったりするため、好ましくない。

【0017】また、基粒子（1）の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体は、純度が99%以上のものであることが好ましい。

【0018】さらに、基粒子（1）の表面の全体ではなく一部が、一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆されていることが好ましい。このようにすることで、基粒子が触媒活性を持つものである場合等において、一種以上の金属またはそれらの誘導体にて被覆されずに露出する基粒子の表面を介して、基粒子の特性を有効に活かすことができる。

【0019】また、一種以上の金属またはそれらの誘導

10

20

30

40

50

体としては、Pt、Rh、Pd、Au、Ag、Ruおよびそれらの貴金属酸化物から選ばれる一種以上の単体、または二種以上の固溶体を採用することができる。

【0020】ところで、触媒粒子を、排ガス浄化用触媒など、1000℃付近といった高温下で使用すると、粒子が熱によりシンタリング（焼結）を起こし、粒子同士が結合したり、表面被覆層が移動、結合して粗粒化してしまう等により、反応活性な比表面積が低下する可能性がある。

【0021】請求項11～15に記載の発明は、このシンタリングの問題を防止するものであり、請求項1～請求項10のいずれか1つに記載の触媒粒子において、基粒子（1）の表面に、融点が1500℃以上の金属または金属酸化物よりなるシンタリング防止剤（3）が存在していることを特徴とする。

【0022】ここで、基粒子の表面に存在するシンタリング防止剤は、基粒子の表面を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体の表面上に存在していても、この一種以上の金属またはそれらの誘導体の無い部分に存在していても良い。

【0023】本発明によれば、1500℃近くまでの高温下で使用しても、基粒子の表面には安定なシンタリング防止剤が存在しているため、シンタリングによる粒子同士の結合や一種以上の金属またはそれらの誘導体同士の結合等を防止して、反応活性な比表面積が低下するのを抑制し、高温耐久性に優れた触媒粒子が実現可能となる。

【0024】このシンタリング防止剤（3）は、1～30原子層からなる層として構成されたものとしたり、あるいは、50nm未満の粒径を持つ超微粒子として構成されたものとするが、1個の触媒粒子全体としてナノメートルオーダーのサイズを確保するためには好ましい。

【0025】具体的に、シンタリング防止剤（3）としては、Al、Mg、Ca、Ce、Sr、Zn、W、Moの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなるものを採用することができる。

【0026】また、シンタリング防止剤（3）は、基粒子（1）の表面の少なくとも一部を被覆する一種以上の金属またはそれらの誘導体に対して、1～20重量%存在していることが好ましい。1重量%以下では、シンタリング防止剤の効果が少なく、逆に、20重量%以上では、シンタリング防止剤によって触媒活性な比表面積が大幅に低下してしまうためである。

【0027】また、請求項16～請求項18に記載の発明は、請求項1～請求項15のいずれか1つに記載の触媒粒子を製造する方法であって、二種以上の原料物質を真空槽（10）内で同時に蒸発させることにより、表面の少なくとも一部が一種以上の金属またはそれらの誘導

体にて被覆された基粒子（1）を形成することを特徴とする。

【0028】本発明の製造方法の様な同時蒸発法を用いることにより、請求項1～請求項15のいずれか1つに記載の触媒粒子を適切に製造することができる。

【0029】ここで、基粒子（1）となる原料物質の蒸発源（18a）よりも、一種以上の金属またはそれらの誘導体となる原料物質の蒸発源（18b）の方を、真空槽（10）内にて上部に配置することが好ましい。下部で蒸発することで先に形成される基粒子に対して、一種以上の金属またはそれらの誘導体をヘテロエピタキシャル的に成長させることができるためである。

【0030】また、原料物質を蒸発させる方式としては、量産性と材料の結晶性の向上のために抵抗加熱方式であることが好ましい。

【0031】なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

【0032】

20 【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。図1は本発明の実施形態に係る触媒粒子を模式的に示す図である。図1において、1は基粒子であり、この基粒子1は、ナノメートルオーダー（以下、ナノオーダーという）の一次粒子径を持つ一種の単体微粒子または二種以上の固溶体微粒子である。

【0033】ここで、基粒子1の一次粒子径とは、1個の基粒子1の径のことであり、一次粒子径がナノオーダーであるとは、通常、一次粒子径が100nm以下であることをいう。本例では、基粒子1の一次粒子径は、1nm～50nm程度のものである。

30 【0034】また、基粒子1として、一種の単体微粒子とは、一種のセラミックや金属等の元素または化合物よりなる微粒子のことであり、二種以上の固溶体微粒子とは、二種以上のセラミックや金属等の元素または化合物が固溶体となっている微粒子のことである。

【0035】このような基粒子1としては、金属酸化物、金属炭化物および炭素材料から選ばれたものよりなるものにできる。具体的に、金属酸化物としては、Ce、Zr、Al、Ti、Si、Mg、W、Srの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体を採用することができ、金属炭化物としては、SiCまたはその誘導体を採用することができ、炭素材料としては、グラファイトを採用することができる。

【0036】このようなナノオーダーの微粒子である基粒子1の作製方法としては、特に限定されるものではないが、共沈法、ゾルゲル法、メッキ法などがあげられる。また、二種以上の固溶体の性状、組成比なども特に限定されるものではなく、温度特性、耐久特性などの浄化性能を向上させるために、これら二種以上の固溶体の性

状、組成比等を適宜調整すればよい。

【0037】そして、本実施形態では、このような基粒子1の表面の少なくとも一部を、一種以上の金属またはそれらの誘導体により被覆したものとしている。ここで、一種以上の金属またはそれらの誘導体とは、触媒機能を持つ貴金属または貴金属酸化物等を用いることができる。

【0038】そして、これら一種以上の金属またはそれらの誘導体を、50nm未満の粒径を持つ超微粒子として基粒子1の表面に付着させたり、1または複数の原子層からなる被覆層として基粒子1の表面に付着させる。このように、ナノオーダの基粒子1上に超微粒子または被覆層を形成させると、高活性な触媒粒子が実現できる。これは、次のような理由によるものと考えられる。

【0039】単に粒径が小さくなれば、比表面積が大きくなるので、触媒活性を持つサイトが増加することになり、活性の高い触媒粒子となりうる。そのため、触媒量を低減させても、現状レベルの性能を満足することができる。

【0040】それに加え、本実施形態の有効性について、基粒子として酸化セリウム（セリア）、基粒子上に存在する超微粒子としてPtを用い、これを自動車の排ガス浄化用触媒に適用した場合を例に説明する。

【0041】基粒子であるセリアは酸素を吸収・放出する酸素吸放出能（酸素吸蔵脱離機能）を有しており、排ガス中の酸素濃度が高い場合にCeが酸化されて4⁺となり、酸素が取り込まれてCeO₂となる。また、酸素濃度が低い場合は、Ceが還元されて3⁺になりCeO_{3/2}となる。

【0042】この場合、O₂分子が直接セリア内部に入りするよりも、解離して原子状態Oになったほうが入りしやすいと考えられる。一方、触媒であるPtは酸素の解離を助ける役割をしていると考えられる。したがって、助触媒と触媒とがより近接している方が、酸素の出入りをすばやく行うことができ、酸素吸蔵脱離速度に優れると言える。

【0043】以上のことから、ナノオーダの基粒子上に超微粒子または表面被覆層を形成させた触媒粒子にすると、比表面積が高く、高活性というだけでなく、排ガス中の酸素濃度の変化にも早急に対応することができる。

【0044】また、単に、セリア等の基粒子1の表面に、粒径が50nm未満の超微粒子を存在させることによって、高活性な触媒粒子を得ることができるが、特に、セリア等の結晶性の基粒子表面に、数原子層の表面被覆層を触媒層として形成することにより、より高活性な触媒粒子を得ることができる。

【0045】この理由は、基粒子1の表面に形成させた数原子層の触媒層が、基粒子の結晶構造を反映した格子構造をとることができるためである。つまり、一種以上の金属またはそれらの誘導体を被覆層として基粒子1の

表面に付着させる方が、単に超微粒子として存在する場合における表面の格子構造とは異なる構造を採ることから、電子状態が変化し、触媒活性が高まると考えられる。

【0046】そのため、図1に示す例では、基粒子1の表面の少なくとも一部に、表面被覆層2が形成されたものとしている。以下、本実施形態について、図1の例に基づいて説明するが、以下に述べる特徴点は、表面被覆層2を、基粒子1の表面を被覆する超微粒子に置き換えた場合でもあてはまるものである。

【0047】この表面被覆層2は、基粒子1の表面を1〜30原子層の厚さにて被覆する1種以上の貴金属または貴金属酸化物からなるものである。表面被覆層2としては、Pt、Rh、Pd、Au、Ag、Ru等の貴金属、およびそれらの貴金属酸化物から選ばれた一種以上の単体、または二種以上の固溶体からなるものにできる。

【0048】この1〜30原子層レベルの表面被覆層2は、非常に緻密で結晶性が高く、格子欠陥がなく、不純物が少ない層を示すが、当該表面被覆層を構成する一種以上の貴金属または貴金属酸化物の純度が99%以上であることが好ましい。このような表面被覆層2の性状や純度は、TEM像や元素分析法等で確認することができる。

【0049】この表面被覆層2の形成方法としては、同時蒸発法、共沈法、ゾルゲル法、メッキ法等があげられるが、同時蒸発法がナノレベルで均一な複合体を得ることが出来るという理由で優れている。

【0050】このように、本実施形態の触媒粒子は、ナノオーダの基粒子1を担体として、該基粒子1の表面の少なくとも一部が、触媒機能を持つ表面被覆層2により1〜30原子層といった原子層レベル（数nm程度）の厚さにて薄く被覆されたものである。

【0051】そのため、表面被覆層2も含めた1個の触媒粒子全体として、ナノオーダ（100nm以下程度）のサイズにできるとともに、従来の単なるナノオーダの貴金属触媒粒子よりも、比表面積が大きく、高活性なものにできる。

【0052】なお、表面被覆層2が30原子層よりも厚いものであると、1個の触媒粒子全体としてナノオーダのサイズの確保が難しくなってきたり、表面被覆層2自体が粒子化してしまい、比表面積が小さくなってしまったりするため、好ましくない。

【0053】この表面被覆層2の場合の厚みについて、さらにPtの場合を例に説明する。面方位によって多少差はあるものの、Ptの層間隔は約0.2nm程度である。本実施形態では、上述したように気相法である同時蒸発法により表面被覆層2を形成することが好ましいが、表面被覆層2が30原子層以上ということは、Pt層の厚みが6nm以上であることを意味する。

【0054】これまでの経験上、同時蒸発法で30原子層以上積層させることは困難であること、また、積層の厚みが多くなると、表面被覆層2に期待している基粒子1の結晶構造の反映効果が少なくなり、ひいては触媒粒子としての性質が強くなってしまい、表面被覆層としてもメリットが少なくなってしまう。以上のことより、表面被覆層2の厚みは1~30原子層とする。

【0055】ちなみに、超微粒子の場合では、上記した原子層による規定ではなく、50nm未満の粒径を持つものすることが好ましいが、これは、50nm以上の粒

【0056】また、本実施形態では、基粒子1も触媒活性を持つものにすることができ、基粒子1と表面被覆層2とを、互いに異なる物質に対して触媒活性を示すものになるように選択することができるため、1種の触媒粒子で複数種類の物質に対して活性を示すことができる。

【0057】上記した様な理由から、詳細メカニズムについてはよくわかっていないが、実際に、相乗的に触媒機能を高めることができ、複数の有毒物質に対して、分

【0058】具体的に、触媒機能の相乗効果が期待できる表面被覆層2にてコートされた基粒子1の組合せとしては、PtにてコートされたCeO₂微粒子、PtにてコートされたCeO₂-ZrO₂固溶微粒子、AuにてコートしたTiO₂微粒子、Ptにてコートされた炭素粒子等があげられる。

【0059】こうして、本実施形態によれば、より高活性であり且つ複数種類の物質に対して活性を示すことのできる触媒粒子を提供することができる。

【0060】さらに、本実施形態においては、基粒子1の表面の全体ではなく一部が、表面被覆層2にて被覆されていることが好ましい。このようにすることで、基粒子1が、単なる担体ではなく触媒活性を持つものである場合等、表面被覆層2にて被覆されずに露出する基粒子1の表面を介して、基粒子1の特性を有効に活かすことができる。

【0061】例えば、本実施形態の触媒粒子として、CeO₂（基粒子1）をPt（表面被覆層2）で被覆したものは、上述したように、自動車の排ガス浄化用触媒として用いる。このとき、表面被覆層2であるPtはHCの酸化やNO_xの還元が行われる触媒として機能するが、基粒子1であるCeO₂は、酸素を吸収・放出する機能（酸素吸放出能）を持つ助触媒として機能する。

【0062】そのため、触媒周囲の雰囲気（排ガス）中の酸素の過不足に応じて、CeO₂から酸素が放出されたり、CeO₂へ酸素が吸収されたりすることにより、HCの酸化やNO_xの還元を行うための酸素雰囲気を適切に実現することができ、排ガス浄化を適切に行うことができる。

【0063】そして、このような働きは、CeO₂とPtとが接している両者の境界部で効果的に行われると考えられるが、図1に示す様に、基粒子1であるCeO₂粒子の表面の全体ではなく一部を表面被覆層2であるPt層にて被覆することにより、例えば、図2に示す様なCeO₂の粒子100とPtの粒子200とが単純に混合して接している構成に比べて、当該境界部の領域を多くすることができ、有効である。

【0064】本実施形態における表面被覆層2による基粒子1表面の被覆割合は、TEM像等で確認することができ、本発明者等の検討では、例えば、基粒子1の表面の0.5~60%程度を被覆するものが好ましい。

【0065】また、本実施形態の触媒粒子を、排ガス浄化用触媒など、1000℃付近といった高温下での使用を目的とする触媒粒子において、粒子が熱によりシンタリングを起こし、粒子が移動して粒子同士が結合してしまったり、基粒子1上にて表面被覆層2が移動・結合して粗粒化してしまう等により、触媒粒子における反応活性な比表面積が低下する可能性がある。

【0066】そこで、本実施形態においては、このシンタリングの問題を防止するために、基粒子1の表面に、融点が1500℃以上の金属または金属酸化物よりなるシンタリング防止剤3が存在していることが好ましい。このシンタリング防止剤3を備えた本実施形態の触媒粒子を、図3に模式的に示す。

【0067】基粒子1の表面に存在するシンタリング防止剤3は、表面被覆層2の表面上に存在していても、表面被覆層2の無い部分に存在していても良い。具体的に、シンタリング防止剤3としては、Al、Mg、Ca、Ce、Sr、Zn、W、Moの酸化物およびそれらの誘導体から選ばれる一種の単体、または二種以上の固溶体からなるものを採用することができる。

【0068】このシンタリング防止剤3の役割は2点ある。まず、一点は、基粒子1上での表面被覆層2または上記超微粒子のシンタリングを抑制し、高温下においても、比表面積の低下等を抑制することである。もう一点は、基粒子1同士のシンタリングを抑制し、高温下においても、比表面積の低下等を抑制することである。

【0069】このように、シンタリング防止剤3を基粒子1の表面に存在させることにより、初期における触媒活性な比表面積は若干低下するものの、1500℃近くまでの高温下で使用しても、基粒子1の表面にはシンタリング防止剤3が安定して存在しているため、シンタリングによる粒子同士の結合や表面被覆層同士の結合等を防止して、反応活性な比表面積が低下するのを抑制し、高温耐久性に優れた触媒粒子が実現可能となる。

【0070】このシンタリング防止剤3の形状としては、1~30原子層からなる層として構成されたものとしたり、あるいは、50nm未満の粒径を持つ超微粒子として構成されたものとするのが好ましい。これは、

シンタリング防止剤3を構成する層の厚さや粒子の大きさを制限することにより、1個の触媒粒子全体としてナノオーダのサイズを確保するためである。

【0071】また、シンタリング防止剤3は、表面被覆層2に対して、1~20重量%存在していることが好ましい。1重量%以下では、シンタリング防止剤3の効果が少なく、逆に、20重量%以上では、シンタリング防止剤3によって触媒活性な比表面積が大幅に低下してしまうためである。

【0072】このようなシンタリング防止剤3の作製方法としては、特に限定されるものではなく、同時蒸発法等によって表面被覆層2と同時に形成してもよいし、表面被覆層2を形成した後に、無電解メッキ法、ボールミル法等によってシンタリング防止剤3を追加してもよい。

【0073】次に、本実施形態の触媒粒子の製造方法として好適な同時蒸発法を用いて、基粒子1であるCeO₂微粒子（基粒子1）をPt（表面被覆層2）にてコートしたものを製造する製造方法の例を述べる。図4に、本例の同時蒸発法に用いる真空槽10の概略断面図を示す。

【0074】まず、真空槽10内の蒸発源（抵抗加熱ポート）18へ、原料物質を原料補充口12より所望の量の1.5倍程度供給する。所望の量よりも多く供給する理由は、本手法の集率が約7割程度であることに起因する。

【0075】原料物質はCe金属、Pt金属またはCeO₂酸化物、PtO₂酸化物のいずれでも良いが、その純度は99%から99.999%、好ましくは99.9%から99.999%といった高純度であることが好ましい。また、原料物質の形状はタブレット（錠剤）状あるいは圧粉体、焼結体のいずれでも良い。

【0076】その後、真空ポンプ13にて5.0×10⁻³Torr、好ましくは5.0×10⁻³Torrまで真空排気する。その後、O₂ガス導入口14ならびにHeガス導入口15から所定の量の酸素ガスあるいはヘリウムガスを導入する。酸素ガスは、原料物質を酸化させるためや還元させないために、真空槽10内を酸化雰囲気とすべく導入するものであり、ヘリウムガスは圧力調整のために導入するものである。

【0077】これらのガス圧力は0.01から100Torrの間、好ましくは0.1から10Torrの間であり、酸素ガス分圧は0から70mol%の間、好ましくは10から30mol%である。さらに、これらガスは、真空ポンプ13の作動排気にて一定のガス圧を保つようにする。

【0078】その後、冷媒導入口16より液体窒素あるいは液体ヘリウムなどの冷媒を円筒型基板17に導入し、該基板17を冷却する。この基板17は、図4の矢印に示す様に、モータ等により回転している。この後、

真空槽10内の蒸発源18において、1から4種類の原料物質を同時に蒸発する。

【0079】この際、蒸発源18（18a、18b）の配置は、図5に示す様に、支持棒18'を介して、助触媒（基粒子1）となる原料物質であるCeO₂等の蒸発源18aを、触媒（表面被覆層2）となる原料物質であるPt等の蒸発源18bの下部に配置する。

【0080】この際、図5に示されるそれぞれの蒸発源（抵抗加熱ポート）18a、18bの間隔d、hは、高さ方向の間隔hが0から100mmであり、横方向の間隔dが0から50mm程度であることが好ましい。

【0081】また、基板17に対する位置関係は得られる材料との構造や特性には対して殆ど影響しないが、助触媒（基粒子）の蒸発源18aが、触媒（表面被覆層）の蒸発源18bよりも基板17から遠い側に配置されることが好ましく、基板17と蒸発源18a、18bとの距離は10mmから200mm程度が集率向上に際して好ましい。

【0082】但し、これらの距離に関する数値は、真空槽10の形状に大きく左右されるため、各々の真空槽において最適化されるべきであることは言うまでもない。そして、これらの距離に関する数値を変えることで、蒸発した原料物質の凝縮度合が変わって、粒径を変えることができるようになっている。

【0083】ここで、蒸発源18a、18bとしては、抵抗加熱方式、高周波加熱方式、スパッタ方式、レーザーアブレーション方式などの物理的蒸発法の殆ど手法が適用できるが、量産性と材料の結晶性の向上のためには抵抗加熱方式が好ましい。本例では、抵抗加熱方式を採用している。

【0084】また、蒸発源18a、18bの配置も、図6に示すように、種々の組み合わせが可能であり、2源蒸発に限らない。図6において、(a)は本例の2源蒸発の例、(b)は3源蒸発の例、(c)は5源蒸発の例を示す。

【0085】なお、(b)、(c)において、2個の助触媒用蒸発源18a、2個の触媒用蒸発源18bは、それぞれ互いに異なる原料物質でも良い。また、(c)中の添加剤用の蒸発源18cは、上記シンタリング防止剤3となる原料物質の蒸発源として用いることができる。また、場合によっては、図6(d)、(e)に示す様な蒸発源の配置を採用しても良い。

【0086】こうして、真空槽10内の蒸発源18a、18bにおいて、同時に蒸発した二種以上の原料物質は気体状となり、図5に示すように、直ちに混合することでナノオーダレベルで均一に混合した複合粉末の作製が可能となる。

【0087】また、この際、原料物質としてCeやPt等の金属を利用したとしても、これらは直ちに真空槽10内に導入された酸素ガスにより酸化され、その一部あ

10

20

30

40

50

るいは全部が酸化物である、 CeO_2 や PtO_2 へと変化する。

【0088】また、蒸発源18a、18bを、図5や図6に示したように配置することにより、下部で蒸発することで先に凝縮して形成された CeO_2 粒子を、いわば基板とするように、 PtO_2 層がヘテロエピタキシャル的に成長することで、所望のPt被覆率や被覆形態（被覆層や超微粒子の形態）を有する CeO_2 複合粉末、すなわち、本実施形態の触媒粒子を作製することができる。

【0089】また、これらの CeO_2 複合粉末は、蒸発後、基板17が冷媒により冷却されているために、真空槽10の内壁ではなく、基板17の表面に選択的に付着し、直ちに、粉末掻き落とし棒19により掻き落とされ、圧縮成形槽20へと大気に晒すことなく搬送される。

【0090】蒸発完了後、これらの CeO_2 複合粉末は、圧縮成形槽20にて一軸加圧される。印加圧力は100kPaから1000MPaであるが、圧力が高すぎると表面積が減少してしまうため、1MPaから10MPa程度が好ましい。

【0091】このようにして、 CeO_2 （基粒子1）が PtO_2 （表面被覆層2）にて被覆された $\text{CeO}_2/\text{PtO}_2$ ペレットを作製することが可能となるが、この材料を真空中あるいは還元雰囲気中でアニールすることで PtO_2 を還元し、 CeO_2 （基粒子1）がPt（表面被覆層2）にて被覆されたPt被覆 CeO_2 ペレットを得ることが出来る。

【0092】還元の条件は、真空中アニールの場合、 5×10^{-2} Torr以上の真空度（好ましくは、 1×10^{-2} Torr以上）で200度以上の条件で10分以上行う。還元雰囲気中アニールの場合、例えば、水素雰囲気中の場合、100ml/minの水素（99.9%以上の高純度ガス）中で150度以上の条件で10分以上行う。これらの条件（温度と時間など）については、試料のサイズや形状によって異なることは言うまでもない。

【0093】このように、二種以上の原料物質を真空槽10内で同時に蒸発させる同時蒸発法を用いることにより、表面の少なくとも一部が表面被覆層2または超微粒子にて被覆された基粒子1を形成することで、本実施形態の触媒粒子を適切に製造することができる。

【0094】以下に、本発明による触媒粒子の実施例を比較例と共に説明するが、本発明で対象としている触媒は、1～30原子層レベルで貴金属がコートされたナノオーダの触媒微粒子であり、排ガス浄化用、環境浄化用、燃料電池用など幅広く多くの分野で適用可能であり、実施例に限定されないことは言うまでもない。

【0095】

【実施例】上記した同時蒸発法により、以下の実施例1～実施例6の触媒粒子を作製した。

【0096】（実施例1）Ce金属を助触媒（基粒子1）となる原料物質（助触媒原料）、 PtO_2 を触媒（表面被覆層2）となる原料物質（触媒原料）として、重量比 $\text{CeO}_2:\text{Pt}=100:1$ のPtコートした CeO_2 微粒子を作製した。

【0097】（実施例2）Ce金属を助触媒原料、 PtO_2 を触媒原料として、重量比 $\text{CeO}_2:\text{Pt}=100:10$ のPtコートした CeO_2 微粒子を作製した。

【0098】（実施例3）Ce金属を助触媒原料、 PtO_2 を触媒原料、 Al_2O_3 をシンタリング防止剤3となる原料物質（添加剤）として、重量比 $\text{CeO}_2:\text{Pt}:\text{Al}_2\text{O}_3=100:10:0.1$ の Al_2O_3 添加且つPtコートした CeO_2 微粒子を作製した。

【0099】（実施例4）Ce金属を助触媒原料、 PtO_2 を触媒原料、 Al_2O_3 を添加剤として、重量比 $\text{CeO}_2:\text{Pt}:\text{Al}_2\text{O}_3=100:10:1$ の Al_2O_3 添加且つPtコートした CeO_2 微粒子を作製した。

【0100】（実施例5）Ce金属を助触媒原料、 PtO_2 を触媒原料、 Al_2O_3 を添加剤として、重量比 $\text{CeO}_2:\text{Pt}:\text{Al}_2\text{O}_3=100:10:10$ の Al_2O_3 添加且つPtコートした CeO_2 微粒子を作製した。

【0101】（実施例6）Ce金属を助触媒原料、 PtO_2 を触媒原料、 Al_2O_3 を添加剤として、重量比 $\text{CeO}_2:\text{Pt}:\text{Al}_2\text{O}_3=100:10:25$ の Al_2O_3 添加且つPtコートした CeO_2 微粒子を作製した。

【0102】（比較例1）Ptコートした CeO_2 微粒子の製造方法としては、他に共沈法が挙げられる。この場合の作製方法は以下の通りである。CeならびにPtの水溶性の塩（例えば、塩化物、硝酸塩、硫酸塩など）の所定の量を、純水あるいはエタノール等の水溶性溶媒中に溶解する。

【0103】得られた水溶液に対して、pHが7以上となるようにアンモニアや水酸化ナトリウム等のアルカリ性溶液を徐々に滴下する。この際のアルカリ性溶液の濃度（0.1N以下）は薄いほど好ましい。アルカリ性溶液を滴下次第、Ce並びにPtの水酸化物の沈殿が形成される。

【0104】得られた水酸化物の沈殿を濾紙でこし、2回から3回純水にて水洗し、また濾過することでCeとPtの水酸化物からなる混合粉末を得る。得られた粉末を大気中で仮焼（仮焼温度は300度から1000度程度であるが、400度から600度程度が好ましい）することで、 CeO_2 とPtからなる複合粉末を得る。この際、Ptは非常に還元されやすい物質であるため、大気中であっても、高温にすることで容易に還元され、金属となって析出する。

【0105】こうして得られた粉末はナノメートルサイズで均一に混合された粉末となっているが、単なる CeO_2 とPtの粒子の混合物となっており（上記図2参照）、それらの結合力は、実施例に比べて小さい。ま

た、粒子径や配合比（組成比）を制御することは極めて難しく、不純物が多い。

【0106】このようにして得られた複合粉末を一軸加圧成型（印加圧力は1から1000MPaであるが、圧力が高すぎると表面積が減少してしまうため、1から10MPa程度が好ましい。）することでペレットを作製する。

【0107】本比較例1においては、上記共沈法を用いて、 $\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を助触媒原料、 $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を触媒原料として、重量比 $\text{CeO}_2 : \text{Pt} = 10$

【0108】上記実施例1～6、比較例1について、表面性状の観察および有毒物質の浄化性能評価を行った。

【0109】（表面性状の観察）上記実施例1～6、比較例1で作製した触媒微粒子の粒子径、表面形状等を確認するために、XRD、TEMなどを用いて分析した。

【0110】その結果、実施例1～6の触媒粒子は、ナノオーダの CeO_2 粒子（基粒子）を助触媒担体として、 CeO_2 粒子の表面の一部が、触媒機能を持つPt層（表面被覆層）により1～30原子層といった原子層レベル（数nm程度）の厚さにて薄く被覆されたものであることが確認できた。

【0111】XRD測定結果より、不純物ピークは確認されず、検出されたピークがシャープであったことから、実施例1～6の微粒子は、99.9%以上の純度にて作製されていることがわかった。

【0112】また、TEM観察の結果の一例として実施例2について述べると、一次粒子径約5nmの CeO_2 上に約2～3nm（数原子層）程度のPtがコートされていることがわかった。また、XRD同様、本結果からも、格子配列が観察できるほど緻密な結晶が形成されていることがわかった。また、ICP測定の結果より、表面には、CeとPtが、 $\text{Ce} : \text{Pt} = 90 : 10$ の比で存在していることがわかった。

【0113】これに対し、比較例1においては、XRD測定により、 CeO_2 、Ptのピークの他に、出発原料などの異相（不純物）も確認され、純度は98%程度にとどまった。また、TEM観察においては、約10nmの一次粒子径を持つ CeO_2 粒子を確認できたものの、上記実施例とは異なり、表面性状は緻密ではなかった。

【0114】さらに、実施例と比較例との違いは、触媒粒子の比表面積に現れており、比較例1の比表面積が $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのに対し、例えば実施例2の比表面積は $83.6 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きくなっており、上記実施例によれば、従来の単なるナノメートルオーダの貴金属触媒粒子よりも、比表面積が大きく、高活性なものにできることがわかった。

【0115】（有毒物質の浄化性能評価）上記実施例が、有毒ガスに対して高活性を示すことを確認するために、上記実施例1～6、比較例1で作製した触媒微粒子

ペレットを用いて、浄化性能を評価した。

【0116】各実施例および比較例の粒子からなる $\phi 5 \text{ mm}$ のペレットを作製した後、ふるいで $\phi 0.85 \text{ mm}$ から 1.7 mm に粉碎し、粉碎された顆粒5ccを石英ガラス管内にセットする。 $50^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の条件下において、当該ガラス管の入口側から、プロピレンガスを流し、ガラス管の出口側から出てくるガス量、ガス成分をガスクロマトグラフィーにて分析し、プロピレンガスが50%浄化する際の温度（浄化温度）を測定した。

【0117】各例の浄化温度を測定した結果は、実施例1では 170°C 、実施例2では 150°C 、実施例3では 160°C 、実施例4では 155°C 、実施例5では 170°C 、実施例6では 185°C 、比較例1では 200°C を示した。このように、比較例1に比べ、実施例1～6では浄化性能が大幅に向上しており、低温活性であることが確認できた。

【0118】この原因について詳細はわかっていないが、数原子層レベルの厚さのPtをコートしたことにより、触媒粒子における比表面積が向上したことが一因であると考えられる。また、この結果は、同温度での浄化を考えた場合、本発明による触媒は、既存のものに比べ、少量で機能すると言え、コストダウンにも寄与すると予測できる。

【0119】ただし、シンタリング防止剤（ Al_2O_3 ）を多く添加した実施例6では、浄化性能の向上は見られるものの、他の実施例に比べ、浄化性能が若干低下してしまった。これは Al_2O_3 の添加量が多すぎるために、Pt層（表面被覆層）の多くを覆ってしまい活性が低下しているのではないかと考えられる。

【0120】次に、高温での触媒粒子の安定性を評価するために、 1000°C の炉で24時間放置した後、初期と同様の方法で浄化性能を評価し、プロピレンガスが50%浄化する際の温度（浄化温度）を測定した。

【0121】各例の浄化温度を測定した結果は、実施例1では 210°C 、実施例2では 205°C 、実施例3では 205°C 、実施例4では 190°C 、実施例5では 190°C 、実施例6では 195°C 、比較例1では 250°C を示した。

【0122】シンタリング防止剤として Al_2O_3 を添加していない実施例1、2、比較例1では、高温時にPtがシンタリングしてしまい、比表面積が低下し、触媒活性も低下するために、浄化性能は低下してしまった。また、シンタリング防止剤の添加量の少ない実施例3でも、シンタリングが発生しており、この添加量では、シンタリングを抑制する効果が十分に得られないことがわかった。

【0123】これらに対し、実施例4～6では、シンタリング防止剤により、高温放置後においても、浄化性能の低下が少なく、高温での使用にも耐える表面構造になっていることを明らかにすることができた。

17

18

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る触媒粒子を模式的に示す図である。

【図2】比較例としての触媒粒子を模式的に示す図である。

【図3】上記実施形態においてシンタリング防止剤を備えた触媒粒子を模式的に示す図である。

【図4】本発明の実施形態に係る触媒粒子の製造方法と*

*としての同時蒸発法に用いる真空槽の概略断面図である。

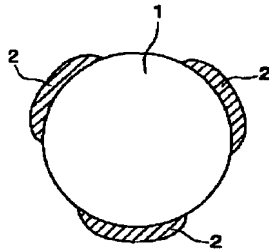
【図5】図4に示す真空槽中の蒸発源の配置を示す図である。

【図6】上記蒸発源の種々の配置形態を示す図である。

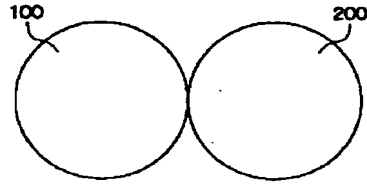
【符号の説明】

1…基粒子、2…表面被覆層、3…シンタリング防止剤、10…真空槽、18a…基粒子となる原料物質の蒸発源、18b…表面被覆層となる原料物質の蒸発源。

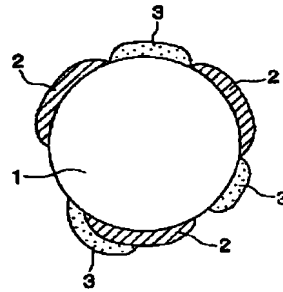
【図1】



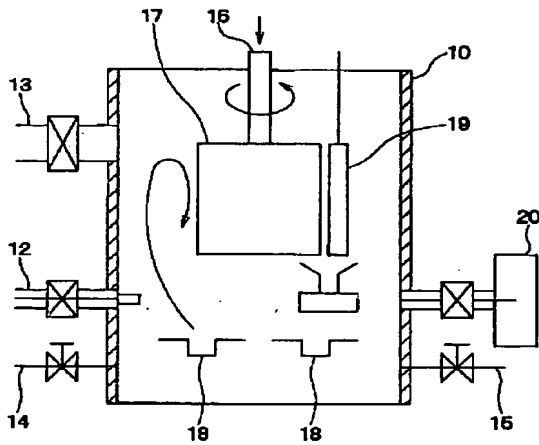
【図2】



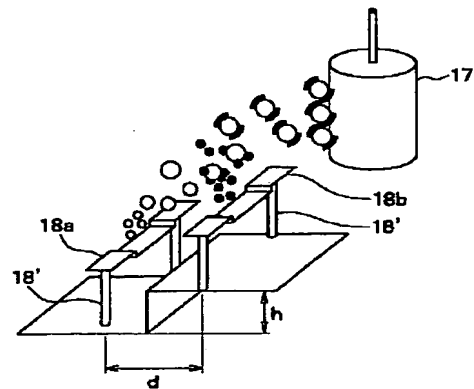
【図3】



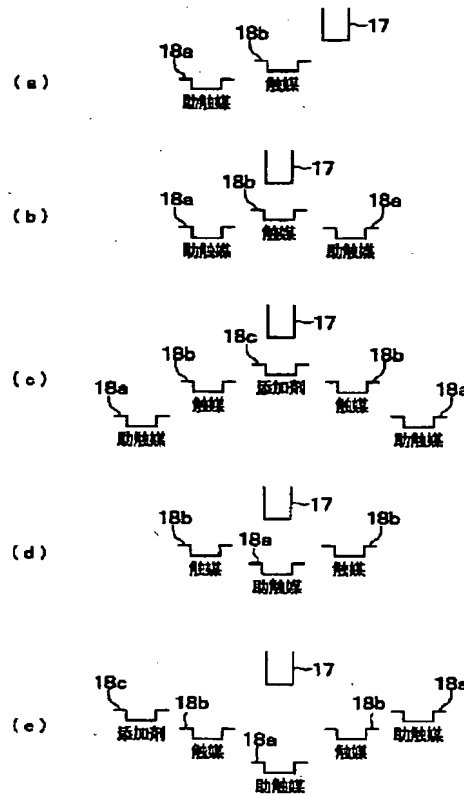
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
F 0 1 N 3/10		H 0 1 M 4/92	
// H 0 1 M 4/88		8/06	A
4/92		B 0 1 J 23/56	3 0 1 Z
8/06		B 0 1 D 53/36	C

- (72)発明者 新原 皓一
大阪府吹田市山田東3丁目18番1号-608号
- (72)発明者 中山 忠親
大阪府箕面市小野原東3丁目1番13号嶋田
ハイツ201号室
- (72)発明者 伊藤 みほ
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
- (72)発明者 長谷川 順
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

Fターム(参考) 3G091 AB01 BA00 BA01 BA39 GB05W
GB06W GB07W GB10W GB13W
GB17X
4D048 AA06 AA13 AA18 AA21 BA01Y
BA02Y BA03X BA05Y BA06Y
BA07Y BA08Y BA15Y BA16Y
BA19X BA26Y BA27Y BA30X
BA31Y BA32Y BA33Y BA34Y
BA41X BA45Y BB01 BB17
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA02A BA04A BA05A BA08A
BB02A BB04A BB04B BB06A
BB15A BC09A BC10A BC12A
BC32A BC33A BC35A BC43A
BC43B BC59A BC60A BC70A
BC71A BC72A BC75A BC75B
BD05A CA03 CA09 CA11
DA05 EA02X EA02Y EB15Y
EB18X EB19 EC27 EC28
FA01 FA02 FB02 FB08 FB21
FB31 FC08
5H018 AA02 AS01 BB07 EE03 EE06
EE12 HH01 HH03
5H027 AA02 BA01